

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—78219

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 212/12
G 02 B 1/04

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
8106—2 H

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月7日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 光学用樹脂組成物および光学用素子

⑯ 特 願 昭57—190262

⑰ 出 願 昭57(1982)10月28日

⑱ 発 明 者 松永聡
日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑲ 発 明 者 川上壮太
日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑳ 発 明 者 村田秀紀
日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

㉑ 出 願 人 小西六写真工業株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

㉒ 代 理 人 桑原義美

明 細 書

1. 発明の名称

光学用樹脂組成物および光学用素子

2. 特許請求の範囲

(1) モーブチルスチレン、スチレン並びにメタクリル酸エステルおよび／またはアクリル酸エステルから成る共重合体を主成分として含むことを特徴とする光学用樹脂組成物。

(2) モーブチルスチレン、スチレン並びにメタクリル酸エステルおよび／またはアクリル酸エステルから成る共重合体を主成分として含むことを特徴とする光学用樹脂組成物を成型することによって得られる光学用素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光学用樹脂組成物に関し、更に詳しくはスチレン類及びアクリル酸エステル類の共重合体によってえられる光学用樹脂組成物に関する。

更にまた前記光学用樹脂組成物を射出成型、圧縮成型等することによって作られるプラスチック光学用素子に関する。

プラスチック光学用素子はポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂等の汎用樹脂を光学用樹脂として成型作製されており、軽量で、透明性を有することに加えて、大量生産が容易であることから、近年、その需要が増大している。しかし、従来の汎用樹脂によるプラスチック光学用素子は、その樹脂特性から複屈折が大きいため、結像光路の精度が得られず、その上に、光学用素子に屈折率変化が現われて、光学系としては不安定であり、信頼性の低いものであった。用いる樹脂素材の結晶性や分子配向性から、成型時に樹脂組成物の粘度が高いと、冷却後に歪が残留して、複屈折が生じやすくなる。

流動性が良好となるよう比較的高温で溶融成型する場合には、樹脂の熱分解が認められるため樹脂素材自体の安定性が重要であった。又、一般に分子量を小さくすれば、樹脂の流動性は大きくなるが、この場合熱変形温度が下がり、耐熱性が劣ることになる。従って、流動性が改善されかつ熱変形温度が高く、成型性の良好な樹脂組成物が望

まれていた。

特に、レーザー光を利用した情報の読み取り、書き込み等に用いられる高精密光学系においては、光学用素子として用いる樹脂素材の特性として、複屈折が小さく、耐熱性、耐湿性及び耐衝撃性を有することが重要であつて、改善が望まれていた。

これまでに光学用樹脂素材として、透明で、比較的高屈折率のものの特開昭56-36601号公報に記載のニトロ化スチレン、ハロゲン化スチレン、アミノ化スチレン、アミン化スチレンや他にポリカーボネート、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂等が知られているが、いずれも複屈折が大きく、高精密光学用素子の成型用樹脂としては、満足できるものではなかった。

また、ポリメチルメタクリレートは光学用樹脂として比較的複屈折が小さく、良好な特性をもつた樹脂であるが、環境条件変化による面精度のくると屈折率変化が大きいという欠点があつた。

一方、 α -ブチルスチレンの単独重合体及び α -ブチルスチレンとスチレンの共重合体等を光学

用樹脂として使用するという提案もされている(特願昭57-45133号)。

しかし、これらの α -ブチルスチレンの重合体及び共重合体は耐衝撃強度が小さく、もろいという欠点があつた。

本発明の目的は前記した状況に鑑み、射出成型あるいは圧縮成型等によつても大きな複屈折を与えることがなく、かつ熱変形が小さく高屈折率を有する光学用樹脂組成物及び光学用素子を提供することにある。

本発明の他の目的は、衝撃強さが改良された成型性の良好な光学用樹脂組成物を提供することにある。

かかる本発明の目的は、 α -ブチルスチレン、スチレン並びにメタクリル酸エステル及び/またはアクリル酸エステル(以後(メタ)アクリル酸エステルと略記する)からなる共重合体(以下、本発明の共重合体という。)を主成分として含むことを特徴とする光学用樹脂組成物及び該組成物を成型することによつて得られる光学用素子によつ

て達成される。

本発明者等は鋭意研究の結果、 α -ブチルスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体によれば複屈折が小さく、流動性に優れかつ熱変形温度が高く、衝撃強さが改良された成型性の良好な光学用樹脂組成物の得られることを見いだした。

本発明の共重合体における α -ブチルスチレンに対するスチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの和との好ましい比率は、重量比で1:20から11:9の間にあることであり、さらに好ましくは、1:3から1:10の間にあることである。

また、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの好ましい比率は重量比で20:1から1:20である。

本発明の共重合体における好ましい実施態様は α -ブチルスチレンを全モノマー単位に対して5~55重量%、スチレンを1~85重量%および(メタ)アクリル酸エステルを10重量%以上含有するものである。本発明の共重合体においては(メタ)

アクリル酸エステルは2種類以上の異なるモノマーを用いることもできる。

本発明の共重合体において使用される(メタ)アクリル酸エステルは、好ましくは、炭素原子数1~10のアルキル基を有するものである。

好ましいアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 α -ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボロニル、メタクリル酸アダマンタンメタクリル酸グリニル、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート及び特公昭51-2519号公報記載のポリマー合成に用いられる一連のアクリル酸エステル類等をあげることができるが、これらの(メタ)アクリル酸エステルに限定されるものではない。

本発明の共重合体において使用されるさらに好ましい(メタ)アクリル酸エステルとしては、例

えば、メタクリル酸メチルメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシルメタクリル酸フェニル等をあげることができる。

次に、本発明の共重合体の具体例を挙げるものとが、これらに限定されるものではない。なお括弧内の数字は重量比を表わす。

(1) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸メチル

(20:40:40) MW = 200000

(2) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸メチル

(55:15:30) MW = 130000

(3) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸シクロヘキシル

(15:40:45) MW = 110000

(4) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸フェニル

(15:40:45) MW = 140000

(5) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸シクロヘキシル

(15:40:30) MW = 160000

(6) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸-2-メチル

シクロヘキシル (25:35:40) MW = 190000

(7) t-ブチルスチレン-スチレン-アクリル酸メチル

(50:40:10) MW = 190000

エニル系化合物、o-ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、2-(o-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物等を用いることができる。

さらにまた熱安定剤として2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール、2,4-ジ-メチル-6-第三ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、

以下参照

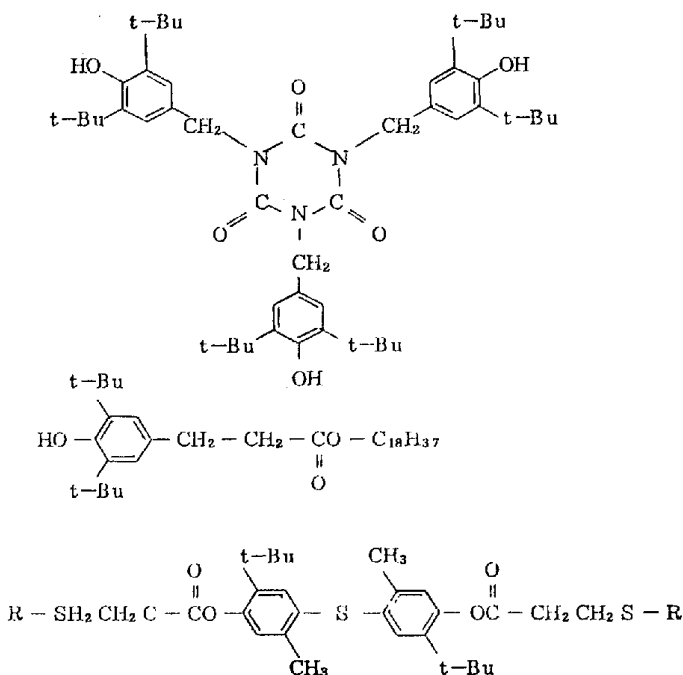
(8) t-ブチルスチレン-スチレン-メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル

(15:40:30:15) MW = 110000


本発明の共重合体では、光学用樹脂として要求される様な性能を極端に妨げない条件のもとでは、例えばガラス繊維の混入、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、ブタジエンオリゴマーの様なゴム成分のブレンド、アクリロニトリルとの共重合、及び米国特許第3,787,525号記載の shell-core 型ポリマーと類似した構造の付与等種々の公知技術を利用して、耐衝撃性の向上、寸法精度の向上等をはかる措置をとることもできる。

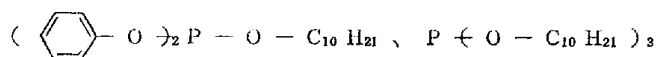
本発明の樹脂組成物の重合方法は、特に限定するものではないが、例えば懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合、放射線重合等が用いられる。

又、本発明における樹脂組成物は耐光性向上のために、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、可視域の透過率まで減少させるものでなく、他の樹脂特性を劣化させるものでなければ良く、例えばo-ヒドロキシサリチル酸フ



(R: C₁₂ ~ C₁₄ のアルキル基)

ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルβ, β-チオジプロピレート、-O-P(=O)(O-C₁₀H₂₁)₂、



等を含有しても良い。

本発明の樹脂組成物は成形時の流動性をより一層向上させるために可塑剤を含有しても良い。可塑剤としては、2-エチルヘキシルフタレート、n-ブチルフタレート、イソデカニルフタレート、トリデカニルフタレート、ヘプタルフタレート、ノニルフタレート等のアルキルフタレート類、2-エチルヘキシルアジベート、セバシン酸、2-エチルヘキシル等二塩基酸のアルキルエステル類、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリタレジル、リン酸トリフェニル、リン酸トリキシレニル等のリン酸アルキルエステル類、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸ブチル等のエポキシ化脂肪酸エステル、その他

せる方法はすべて適用できる。これらの成型法のうち、従来の汎用樹脂では複屈折の程度が比較的大きくなっていた成型法ほど本発明の効果は大きい。具体的には例えば射出成型法において本発明は最も有利であり、射出成型と圧縮成型との折衷法および圧縮成型法において有利である。

ここに複屈折とは光が伝播する媒質中で常波面と異常波面の2つの行路に偏光し、速度は異なつて伝わるため、各成分の間には位相関係が生じ、樹脂等媒質の特性と板の厚さに比例して位相差が生じる。位相差はφは $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_o - n_e) t$ で与えられる。

ここで n_o, n_e は常光線の屈折率、 t は媒質の厚さ、 λ は空気中の波長、を表わす。

従つて、複屈折は光学的測定によつてこの位相差を計測することによって求められる。

本発明の光学用樹脂組成物を用いて、成型することによって得られる光学用素子では、複屈折が大巾に改善され、従来の汎用樹脂と比較すれば、極めて好適な光学用素子であることが明確となるもので

ポリエステル系可塑剤、塩素化脂肪酸エステル類等、およそ可塑剤としての働きを有するものであれば、どんなものでも用いることができる。又、これらは二種以上併用しても良い。

また滑剤として、シリコンオイル、ジメチルポリシロキサン、ポリシロキサン、脂肪族フロロカーボン、流動又は固形のパラフィン、ブチルアシッドホスフエート、ブトキシエチルアシッドホスフエート、2-エチルヘキシルアシッドホスフエート、β-クロロエチルアシッドホスフエート、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフエート、エチレングリコールアシッドホスフエート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート・アシッドホスフエート、アルキルアクリレートオリゴマー等を含有してもよい。

本発明の樹脂組成物を成型して、光学用素子を作る場合の成型法は射出成型法のほか、圧縮成型法あるいは射出成型と圧縮成型の折衷法例えばローリンクス法、マイクロモールディング法等、およそ一旦樹脂を溶融あるいは半溶融させて成型さ

ある。

本発明の光学用樹脂組成物による成形品は耐衝撃性に対しても改善される。

本発明の樹脂組成物を成型して得られる光学用素子の特性は改良されているが、更に、安定性向上のために、成型品表面にコーティングをほどこすことによつて、耐湿度性をより向上させ、結果的に寸法安定性をより向上させる手段を採つてもよい。

本発明の樹脂組成物を成型することによつて得られる光学用素子とは、例えばスチールカメラ用、ビデオカメラ用、望遠鏡用、眼鏡用、ハードコンタクトレンズ用、太陽光集光用等のいわゆるレンズ類、ペンタプリズム等のプリズム類、四面鏡、ポリゴン等の鏡類、オブティカルファイバー、光導波路等光導性素子類、光学方式ビデオディスク、オーディオディスク等のディスク類等、光を透過することによつて機能を発揮する素子をいう。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の

実施例において、「部」とは「重量部」を示す。

実施例 - 1

トープチルスチレン	55 部
スチレン	15 部
メタクリル酸メチル	30 部
ラウロイルパーオキサイド	0.5 部

冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計の装着された反応釜に、リン酸カルシウム 1 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.01 部、蒸留水 200 部を準備し、これに上記組成物を加え、75℃で 6 時間反応させた。重合完了後、塩酸処理、水洗、滌過、乾燥させ、前記具体例(2)の重合体を得た。この重合体に、熱安定剤として 2,6-ジターシャリブチル-4-メチルフエノール 0.2 部、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系化合物(城北化学社製, JF-77) 0.1 部を加え、ペレット化し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を樹脂の温度を 230℃として射出成型して中心部の厚さ 3 mm の本発明のレンズサンプル 1 を作成したところ、中心部で複屈折特性である位相遅れが 60 度であり、屈

折率は 1.54 であった。又、本樹脂の熱変形温度は JISK-6871 試験法で 113℃であった。

本樹脂の衝撃試験値は JISK-7110 アイゾッド衝撃試験法で 1.6 であった。

実施例 - 2

実施例 - 1 に示した樹脂組成物を樹脂温度 255℃として射出成型して直径 12.0 cm、厚さ 1.2 mm の本発明の円盤状サンプル 1 を作成したところ、複屈折特性である位相遅れが 36 度であった。

実施例 - 3

トープチルスチレン	15 部
スチレン	40 部
メタクリル酸シクロヘキシル	45 部
ラウロイルパーオキサイド	1.0 部

上記組成より成るモノマー混合物を使用した以外は実施例 - 1 と同様にして前記具体例(4)の重合体を得た。更に実施例 1 と同様の添加剤を加え、レンズ成型品を得た。このレンズ成型品の中央部厚さ 3 mm の複屈折特性である位相遅れは 35 度であり、屈折率は 1.51 であった。又、本樹脂の熱変形

温度は JISK-6871 試験法の条件で 115℃であ

以下空白

った。

これを本発明レンズサンプル 2 とする。

本樹脂の衝撃試験値は JISK-7110 アイゾッド衝撃試験法で 1.8 であった。

実施例 - 4

実施例 - 2 に示した樹脂組成物を樹脂温度 260℃として射出成型して直径 12.0 cm、厚さ 1.2 mm の本発明の円盤状サンプル 2 を作成したところ複屈折特性である位相遅れが 15 度であった。

実施例 - 5

トープチルスチレン	15 部
スチレン	40 部
メタクリル酸メチル	30 部
メタクリル酸シクロヘキシル	15 部
ラウロイルパーオキサイド	0.5 部

上記組成より成るモノマー混合物を使用した以外は実施例 - 1 と同様にして前記具体例(8)の重合体を得た。実施例 - 1 と同様の添加剤を加え、レンズ成型品を得た。このレンズ成型品の中央部厚さ 3 mm の複屈折特性である位相遅れは 40 度であり、

屈折率は1.52であった。又、本樹脂の熱変形温度はJISK-6871試験法の条件で116℃であった。これを本発明レンズサンプル3とする。

実施例-6

実施例-3に示した樹脂組成物を樹脂温度260℃として射出成型して直径12.0cm厚さ1.2mmの本発明の円盤状サンプル3を作成したところ複屈折特性である位相遅れは18度であった。

本樹脂の衝撃試験値はJISK-7110アイゾッド衝撃試験法で1.7であった。

比較例-1

ポリスチレン(スタイロン685, 旭ダウ社製)を用い、実施例-1と同様に成型したところ、レンズ成型品の中央部厚さ3mmにおける複屈折は位相遅れが300度であり、屈折率は1.59であった。又本樹脂の熱変形温度はJISK-6871試験法の条件で87℃であった。これを比較レンズサンプル-1とする。

本樹脂の衝撃試験値はJISK-7110アイゾッド試験法で1.3であった。

比較例-2

スチレン	65部
メタクリル酸シクロヘキシル	35部
ラウロイルパーオキサイド	2部

上記組成より成るモノマー混合物を使用した以外は実施例-1と同様にして、レンズ成型品を得た。このレンズ成型品の中央部厚さ3mmの複屈折特性である位相遅れは160度であり、屈折率は1.52であった。本樹脂の熱変形温度はJISK-6871試験法の条件で92であった。

これを比較レンズサンプル-2とする。

本樹脂の衝撃試験値はJISK-7110アイゾッド衝撃試験法で0.9であった。

以上にえられたサンプルとその特性を第1表に掲げた。

第 1 表

サンプル No.	屈折率	位相遅れ (度)	熱変形温度 (℃)	アイゾッド衝撃試験値 Kg・cm/cm
本発明 1	1.54	60	113	1.6
2		36		
3	1.51	35	115	1.8
4		15		
5	1.52	40	116	1.7
6		18		
比較 1	1.59	300	87	1.3
2	1.52	160	92	0.9

第1表から明らかなように、本発明の光学用樹脂組成物による光学用素子は比較的高屈折率であり、かつ複屈折性は良好で、熱変形もしにくいことがわかる。

代理人 桑 原 義 美